



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105692635 A

(43) 申请公布日 2016.06.22

(21) 申请号 201610065388.2

(22) 申请日 2016.01.29

(71) 申请人 卓达新材料科技集团有限公司

地址 100044 北京市海淀区首体南路9号7楼12层1202

(72) 发明人 杨卓舒 张磊 邝清林

(74) 专利代理机构 北京安博达知识产权代理有限公司 11271

代理人 徐国文

(51) Int. Cl.

C01B 33/32(2006.01)

C01F 7/74(2006.01)

C01G 49/14(2006.01)

C01G 49/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种利用普通循环流化床粉煤灰制备水玻璃的方法

(57) 摘要

本发明提供一种利用普通循环流化床粉煤灰制备水玻璃的方法,该法包括将硫酸与粉煤灰在低温焙烧条件下反应,溶出粉煤灰中的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO ,再用苛性碱溶液高温水热提取酸浸渣中的 SiO_2 制备水玻璃。本发明提供的方法,是一种对设备无特殊要求、低温焙烧并能高效利用粉煤灰中的 SiO_2 制备水玻璃的方法,本发明提供的方法可将粉煤灰中的氧化铝溶出90%~96%,氧化铁溶出98%~100%;酸浸渣中70%~78%的二氧化硅转化为模数为大于2.2的液-5型水玻璃。本发明提供的技术方案充分利用粉煤灰的资源,制作工艺简单、生产成本低,适合大规模生产。

1. 一种利用普通循环流化床粉煤灰制备水玻璃的方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

1)磁选分离粉煤灰中的磁珠;

2)机械粉磨;

3)酸浸:150℃~220℃下,按粉煤灰与硫酸的固液比为2:1~1:1的比例将粉煤灰与浓度为80%~98%的硫酸混合,反应4~6h;

4)固液分离:将反应物冷却至室温后,按粉煤灰与水的固液比为1:2~1:6配制加水,75~95℃下,搅拌1~3h后,抽滤,滤饼用按粉煤灰与水的固液比为2:1~1:2的水洗涤,得硫酸铁与硫酸铝的溶液和高硅酸浸渣;

5)酸浸渣制备水玻璃:将酸浸渣与18%~20%的苛性钠溶液按固液比为1:1~1:2的比例配制混合液,160~180℃下在反应釜内加热4~6h后,冷却至室温,过滤并用水洗涤固体渣。

2. 如权利要求1所述的一种利用普通循环流化床粉煤灰制备水玻璃的方法,其特征在于,所述粉煤灰为按质量百分比计的下述组份:

$Al_2O_3+SiO_2+Fe_2O_3 > 50\%$, $CaO > 10\%$ 。

3. 如权利要求2所述的一种利用普通循环流化床粉煤灰制备水玻璃的方法,其特征在于,所述粉煤灰为蓬莱灰,按质量百分比计的下述组份: Al_2O_3 , 19.25%; SiO_2 , 49.08%; Fe_2O_3 , 3.6%; CaO , 16.34%; SO_3 , 4.27%; 烧失量, 5.68%。

4. 如权利要求1所述的一种利用普通循环流化床粉煤灰制备水玻璃的方法,其特征在于,所述步骤1)中,用湿式弱磁场磁选机进行湿法磁选分离。

5. 如权利要求4所述的一种利用普通循环流化床粉煤灰制备水玻璃的方法,其特征在于,所述湿式弱磁场磁选机磁感应强度0.2T,入料速度500mL/min,物料浓度8%,磁选3~5次。

6. 如权利要求1所述的一种利用普通循环流化床粉煤灰制备水玻璃的方法,其特征在于,所述步骤2)中,所述机械粉磨为辊碾式粉磨机干法粉磨。

7. 如权利要求6所述的一种利用普通循环流化床粉煤灰制备水玻璃的方法,其特征在于,所述辊碾式粉磨机磨机转速1000r/min~1200r/min,粉磨3~5min。

8. 如权利要求1所述的一种利用普通循环流化床粉煤灰制备水玻璃的方法,其特征在于,所述酸浸渣制备水玻璃的另一处理方法包括:1300~1500℃下对酸浸渣煅烧2~5h后,再将酸浸渣与18%~20%的氢氧化钠溶液按固液比为1:1~1:2的比例配制混合液,160~180℃下反应釜内加热1~3h,冷却至室温,过滤并用水洗涤固体渣即得水玻璃。

一种利用普通循环流化床粉煤灰制备水玻璃的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水玻璃的制备方法,具体讲涉及一种利用普通循环流化床粉煤灰制备水玻璃的方法。

背景技术

[0002] 燃煤发电是世界各国普遍采用的电力生产方式之一,燃煤产生的大量粉煤灰的有效利用已成为世界性课题。目前,我国超过70%的电力是由燃煤发电产生的,全国煤炭的产量大约30%用于发电,由此产生的粉煤灰如果利用量不足,不仅占据大量土地,造成严重的环境污染,也是一种资源的浪费。

[0003] 流化床粉煤灰由于其低温循环烧结的特点,循环流化床灰无法形成玻璃相而导致活性相对较低,加之流化床灰在烧结过程中,添加有过量的石灰,对其本身的凝胶时间和强度产生较大的影响,使流化床粉煤灰活性较低,水化后无法凝固成具有一定强度,不能像常规锅炉灰一样用于铺路、建筑、固井等领域。所以流化床粉煤灰只能使用掩埋的方式处理,埋下环境不利影响的祸根。故如何有效处理循环流化床粉煤灰成为迫在眉睫的问题。

[0004] 从另一角度讲,粉煤灰中富含多种氧化物,如 Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O 等,此外还含有少量的稀土元素。将这些氧化物从粉煤灰中分离提取出来并制备得到相应的高附加值的产品,不仅能够产生较高的社会经济利用价值,也可缓解粉煤灰对环境的危害。

[0005] 硅酸钠的水溶液通称水玻璃,水玻璃是一种用途比较广泛的无机化工产品。水玻璃的生产方法分干法(固相法)和湿法(液相法)两种。干法生产是将石英砂和纯碱按一定比例混合后在反射炉中加热到 $1400^{\circ}C$ 左右,生成熔融状硅酸钠,其特点是可根据不同的模数要求来制备水玻璃,但是耗能较大;湿法生产是将烧碱水溶液和石英粉在高压釜内共热直接生成水玻璃,经过滤浓缩得成品水玻璃,其耗能虽低于干法,但是石英粉中的晶体状态的 SiO_2 溶解率低、碱耗高。

[0006] 为充分利用资源、降低生产成本,许多研究正在开发不同的硅源来制备水玻璃的新技术。此外,粉煤灰中二氧化硅的含量较高,其在粉煤灰中含量在34%~65%之间,提取粉煤灰中的二氧化硅制备水玻璃,有效的提高了粉煤灰的综合利用价值。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种在低温条件下焙烧并能高效利用普通循环流化床粉煤灰中的 SiO_2 制备水玻璃的方法。

[0008] 本发明提供的技术方案包括利用硫酸与粉煤灰低温焙烧条件下反应,使粉煤灰中大部分的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 溶出,再利用苛性碱溶液高温水热提取酸浸渣中的 SiO_2 来制备水玻璃,本发明提供的技术方案制作工艺简单、降低生产成本、充分利用了粉煤灰的资源,适合大规模生产。

[0009] 实现本发明目的技术方案如下:

[0010] 一种利用普通循环流化床粉煤灰制备水玻璃的方法,制备方法包括如下步骤:

[0011] 1)磁选分离:此过程为了磁选分离粉煤灰中的磁珠;

[0012] 2)机械粉磨:粉磨粉煤灰,提高其细度和比表面积;

[0013] 3)酸浸分离:将经磁选、粉磨后的粉煤灰与浓度为80%~98%的硫酸混合,控制粉煤灰与硫酸的固液比为2:1~1:1,加热反应4~6h,反应温度为150℃~220℃;

[0014] 4)固液分离:酸浸分离反应结束冷却至室温后,按照粉煤灰与水的固液比为1:2~1:6配制,加热75~95℃,搅拌1~3h,并抽滤得到滤饼,再用粉煤灰与水的固液比为2:1~1:2的水洗涤,得到硫酸铁与硫酸铝的溶液和高硅酸浸渣;

[0015] 5)酸浸渣制备水玻璃:按照酸浸渣与溶液的固液比为1:1~1:2加入浓度为18%~20%的苛性钠溶液,在高压反应釜内加热4~6h,反应温度160~180℃,冷却至室温后,过滤并用少量的水洗涤固体渣。

[0016] 进一步的,所述粉煤灰按质量百分比计,其化学成分为 $Al_2O_3+SiO_2+Fe_2O_3>50\%$, $CaO>10\%$ 。所述粉煤灰采用蓬莱灰,按质量百分比计,其化学成分如下: $Al_2O_3,19.25\%$; $SiO_2,49.08\%$; $Fe_2O_3,3.6\%$; $CaO,16.34\%$; $SO_3,4.27\%$;烧失量,5.68%。

[0017] 进一步的,所述步骤1)中,采用湿法磁选分离粉煤灰中磁珠,使用湿式弱磁场磁选机,磁选机磁选条件为磁感应强度0.2T、入料速度500mL/min、物料浓度8%,并进行3~5次磁选。

[0018] 进一步的,所述步骤2)中,机械粉煤采用干法粉磨,使用辊碾式粉磨机;磨机控制为磨机转速1000r/min~1200r/min,磨粉时间3~5min。

[0019] 进一步的,所述步骤4)固液分离中,粉煤灰中的氧化铝溶出90%~96%,氧化铁溶出98%~100%;所述步骤5)中,酸浸渣中的70%~78%二氧化硅转化为水玻璃。

[0020] 进一步的,所述步骤5)可选用另一技术方案替代,对酸浸渣进行1300~1500℃下煅烧2~5h,再按照酸浸渣与溶液的固液比的比为1:1~1:2加入浓度为18%~20%的氢氧化钠溶液,在高压反应釜内加热1~3h,反应温度160~180℃,冷却至室温后,过滤并用少量的水洗涤固体渣。

[0021] 进一步的,上述制备方法得到模数为大于2.2的液-5型水玻璃。

[0022] 和最接近的现有技术比,本发明提供的技术方案具有以下优异效果:

[0023] 1、本发明提供的技术方案,能充分高效利用粉煤灰中的二氧化硅制备得到模数为大于2.2的液-5型水玻璃。

[0024] 2、本发明提供的技术方案,利用硫酸低温焙烧的方法处理粉煤灰,对设备无特殊要求。

[0025] 3、本发明提供的技术方案,可将粉煤灰中的氧化铝溶出90%~96%,氧化铁溶出98%~100%。

[0026] 4、本发明提供的技术方案,可将酸浸渣中70%~78%的二氧化硅转化为水玻璃。

[0027] 5、本发明提供的技术方案,粉煤灰经磁选后,磁珠的回收率达85%以上,磁珠粒径在20~30um;从粉煤灰中回收磁珠成本较低,除磁珠后的粉煤灰中非磁性部分铁含量较低,更有利于综合应用;用磁珠结合高梯度磁分离技术处理废水,能将废水中的磷去除率效果好、效率高、处理量大。

[0028] 6、本发明提供的技术方案,拓宽了粉煤灰综合利用的范围。

具体实施方式

[0029] 下面将结合本发明实施例进一步的对技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 实施例1,粉煤灰经4次磁选,再经机械粉磨,磨机转速为1200r/min,磨粉4min后得到的细粉粉料,再与82%的硫酸按固液比5:4混合,并在200℃下反应4h;反应结束冷却至室温后,按粉煤灰与水的固液比为1:3加水,加热到90℃,搅拌2h,抽滤得到滤饼后,并用粉煤灰与水的固液比为1:1进行洗涤,得到硫酸铁与硫酸铝的溶液及高硅酸浸渣;按酸浸渣与溶液的固液比为1:1加入浓度为19%的苛性钠溶液,并放入高压反应釜内加热6h,反应温度170℃;冷却至室温后,过滤并用少量的水洗涤固体渣,即得水玻璃。

[0031] 实施例2,粉煤灰经5次磁选,再经机械粉磨,磨机转速为1100r/min,磨粉4min后得到的细粉粉料,再与85%的硫酸按固液比6:5混合,并在200℃下反应5h;反应结束冷却至室温后,按粉煤灰与水的固液比为1:3加水,加热到85℃,搅拌2h,抽滤得到滤饼后,并用粉煤灰与水的固液比为3:2进行洗涤,得到硫酸铁与硫酸铝的溶液及高硅酸浸渣;按酸浸渣与溶液的固液比为4:5加入浓度为18%的苛性钠溶液,并放入高压反应釜内加热5h,反应温度170℃;冷却至室温后,过滤并用少量的水洗涤固体渣,即得水玻璃。

[0032] 实施例3,粉煤灰经4次磁选,再经机械粉磨,磨机转速为1000r/min,磨粉4min后得到的细粉粉料,再与85%的硫酸按固液比6:5混合,并在200℃下反应5h;反应结束冷却至室温后,按粉煤灰与水的固液比为1:4加水,加热到80℃,搅拌2h,抽滤得到滤饼后,并用粉煤灰与水的固液比为3:2进行洗涤,得到硫酸铁与硫酸铝的溶液及高硅酸浸渣;按酸浸渣与溶液的固液比为2:3加入浓度为20%的苛性钠溶液,并放入高压反应釜内加热4h,反应温度160℃;冷却至室温后,过滤并用少量的水洗涤固体渣,即得水玻璃。

[0033] 实施例4,粉煤灰经3次磁选,再经机械粉磨,磨机转速为1200r/min,磨粉5min后得到的细粉粉料,再与90%的硫酸按固液比5:3混合,并在220℃下反应4h;反应结束冷却至室温后,按粉煤灰与水的固液比为1:3加水,加热到95℃,搅拌3h,抽滤得到滤饼后,并用粉煤灰与水的固液比为6:5进行洗涤,得到硫酸铁与硫酸铝的溶液及高硅酸浸渣;按酸浸渣与溶液的固液比为1:1加入浓度为18%的苛性钠溶液,并放入高压反应釜内加热5h,反应温度180℃;冷却至室温后,过滤并用少量的水洗涤固体渣,即得水玻璃。

[0034] 实施例5,粉煤灰经5次磁选,再经机械粉磨,磨机转速为1100r/min,磨粉4min后得到的细粉粉料,再与92%的硫酸按固液比5:3混合,并在180℃下反应5h;反应结束冷却至室温后,按粉煤灰与水的固液比为1:3加水,加热到95℃,搅拌3h,抽滤得到滤饼后,并用粉煤灰与水的固液比为6:5进行洗涤,得到硫酸铁与硫酸铝的溶液及高硅酸浸渣;按酸浸渣与溶液的固液比为1:2加入浓度为18%的苛性钠溶液,并放入高压反应釜内加热6h,反应温度180℃;冷却至室温后,过滤并用少量的水洗涤固体渣,即得水玻璃。

[0035] 实施例6,粉煤灰经5次磁选,再经机械粉磨,磨机转速为1000r/min,磨粉3min后得到的细粉粉料,再与92%的硫酸按固液比2:1混合,并在150℃下反应6h;反应结束冷却至室温后,按粉煤灰与水的固液比为1:6加水,加热到75℃,搅拌1h,抽滤得到滤饼后,并用粉煤灰与水的固液比为2:1进行洗涤,得到硫酸铁与硫酸铝的溶液及高硅酸浸渣;按酸浸渣与溶

液的固液比为1:1加入浓度为19%的苛性钠溶液,并放入高压反应釜内加热5h,反应温度170℃;冷却至室温后,过滤并用少量的水洗涤固体渣,即得水玻璃。

[0036] 实施例7,粉煤灰经3次磁选,再经机械粉磨,磨机转速为1200r/min,磨粉3min后得到的细粉粉料,再与80%的硫酸按固液比1:1混合,并在220℃下反应4h;反应结束冷却至室温后,按粉煤灰与水的固液比为1:2加水,加热到95℃,搅拌3h,抽滤得到滤饼后,并用粉煤灰与水的固液比为1:2进行洗涤,得到硫酸铁与硫酸铝的溶液及高硅酸浸渣;按酸浸渣与溶液的固液比为1:2加入浓度为20%的苛性钠溶液,并放入高压反应釜内加热6h,反应温度160℃;冷却至室温后,过滤并用少量的水洗涤固体渣,即得水玻璃。

[0037] 实施例8,粉煤灰经3次磁选,再经机械粉磨,磨机转速为1200r/min,磨粉3min后得到的细粉粉料,再与80%的硫酸按固液比1:1混合,并在220℃下反应4h;反应结束冷却至室温后,按粉煤灰与水的固液比为1:2加水,加热到95℃,搅拌3h,抽滤得到滤饼后,并用粉煤灰与水的固液比为1:2进行洗涤,得到硫酸铁与硫酸铝的溶液及高硅酸浸渣;对酸浸渣进行1300℃下煅烧4h,再按酸浸渣与溶液的固液比的比为1:1加入浓度为18%的氢氧化钠溶液,在高压反应釜内加热3h,反应温度180℃,冷却至室温后,过滤并用少量的水洗涤固体渣即得水玻璃。

[0038] 实施例9,粉煤灰经4次磁选,再经机械粉磨,磨机转速为1200r/min,磨粉4min后得到的细粉粉料,再与82%的硫酸按固液比5:4混合,并在200℃下反应4h;反应结束冷却至室温后,按粉煤灰与水的固液比为1:3加水,加热到90℃,搅拌2h,抽滤得到滤饼后,并用粉煤灰与水的固液比为1:1进行洗涤,得到硫酸铁与硫酸铝的溶液及高硅酸浸渣;对酸浸渣进行1400℃下煅烧5h,再按照酸浸渣与溶液的固液比的比为1:2加入浓度为19%的氢氧化钠溶液,在高压反应釜内加热2h,反应温度170℃,冷却至室温后,过滤并用少量的水洗涤固体渣,即得水玻璃。

[0039] 实施例10,粉煤灰经3次磁选,再经机械粉磨,磨机转速为1200r/min,磨粉5min后得到的细粉粉料,再与90%的硫酸按固液比5:3混合,并在220℃下反应4h;反应结束冷却至室温后,按粉煤灰与水的固液比为1:3加水,加热到95℃,搅拌3h,抽滤得到滤饼后,并用粉煤灰与水的固液比为6:5进行洗涤,得到硫酸铁与硫酸铝的溶液及高硅酸浸渣;对酸浸渣进行1300℃下煅烧3h,再按照酸浸渣与溶液的固液比的比为1:1加入浓度为20%的氢氧化钠溶液,在高压反应釜内加热1h,反应温度160℃,冷却至室温后,过滤并用少量的水洗涤固体渣,即得水玻璃。

[0040] 将上述实施例中所得样品分别进行性能测试,得到数据如下表1所示。

[0041] 表1

[0042]

	粉煤灰 粉磨 400 目 筛余量 (%)	粉煤灰中 的氧化铝 溶出 (%)	粉煤灰 中的氧 化铁溶 出 (%)	酸浸渣中二 氧化硅转化 为水玻璃 (%)	水玻璃 模数	磁珠 回收率 (%)	磁珠 粒径 (μm)
实施例 1	≤ 8.2	96.0	99.5	76	2.31	90	20
实施例 2	≤ 8.6	95.8	99.3	77	2.26	88	21
实施例 3	≤ 8.8	95.3	99.7	74	2.24	86	23
实施例 4	≤ 9.0	94.4	98.3	72	2.28	85	24
实施例 5	≤ 8.0	95.8	98.5	74	2.22	87	26
实施例 6	≤ 7.9	94.9	98.4	70	2.27	89	28
实施例 7	≤ 7.5	96.0	98.1	73	2.25	90	24
实施例 8	≤ 8.6	93.7	98.8	77	2.24	86	22
实施例 9	≤ 8.8	92.8	99.4	74	2.26	88	20
实施例 10	≤ 8.7	96.0	99.3	73	2.27	89	21

[0043] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对其限制,所属领域的普通技术人员应当理解,参照上述实施例可以对本发明的具体实施方式进行修改或者等同替换,这些未脱离本发明精神和范围的任何修改或者等同替换均在申请待批的权利要求保护范围之内。